

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT- 1994-201607

ACC-NO:

DERWENT- 199817

WEEK:

*COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Multi-stage, esp. two-stage, metal coating of substrates -  
by arc discharge followed by cathodic evaporation using  
target contg. higher m.pt. component of a two phase target  
and two-phase target

**INVENTOR:** MUENZ, W

**PATENT-ASSIGNEE:** MUENZ, W HAUZER TECHNO COATING EURO BV[HAUZN]

**PRIORITY-DATA:** 1992DE-4243915 (December 23, 1992)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
ES 2111691 T3	March 16, 1998	N/A	000	C23C 014/02C23C 014/02C23C 014
EP 603486 A2	June 29, 1994	G	003	/02C23C 014/02C23C 014/02C23C
DE 4243915 A1	June 30, 1994	N/A	003	014/02
EP 603486 A3	December 6, 1995	N/A	000	
EP 603486 B1	February 4, 1998	G	004	
DE 59308111 G	March 12, 1998	N/A	000	

**DESIGNATED-STATES:** AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI LU NL AT BE CH DE ES  
FR GB IE IT LI LU NL

**CITED-DOCUMENTS:** No-SR.Pub; 2.Jnl.Ref ; DE 3611492 ; EP 404973 ;  
JP07113171 ; WO 9100374

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
ES 2111691T3	N/A	1993EP-0116882	October 19, 1993
ES 2111691T3	Based on	EP 603486	N/A
EP 603486A2	N/A	1993EP-0116882	October 19, 1993
DE 4243915A1	N/A	1992DE-4243915	December 23, 1992

EP 603486A3	N/A	1993EP-0116882	October 19, 1993
EP 603486B1	N/A	1993EP-0116882	October 19, 1993
DE59308111G	N/A	1993DE-0508111	October 19, 1993
DE59308111G	N/A	1993EP-0116882	October 19, 1993
DE59308111G	Based on	EP 603486	N/A

INT-CL C23C014/02, C23C014/06 , C23C014/14 , C23C014/24 ,  
(IPC): C23C014/32 , C23C014/34

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 603486A

#### BASIC-ABSTRACT:

Multi-stage, esp. two-stage, coating of substrates by pretreatment in cathodic arc discharge metal vapour, partic. to achieve an anchoring zone, followed by cathodic evaporation. The target used during pretreatment is composed only of the higher m.pt. component of a two-phase target material used during further coating by cathodic evaporation.

The two-phase target material can be TiAl, ZrAl or CrAl, with the higher m.pt. component being Ti, Zr or Cr. Alternatively, a metal vapour of the higher m.pt. material is produced using an alloy of Ti, Zr and Cr contg. 2-50 at.%, pref. 15-30 at.% Ta, Nb or W. Partic. advantageous is the use of pure W targets in pretreatment of high-speed steel substrates, followed by plasma carbonisation, and then cathodic evaporation using TiAl, ZrAl or CrAl targets. Another process variation involves application of a 0.05-2 micron thick W coating to the substrate by arc discharge vaporisation or cathodic evaporation following pretreatment using a W target but prior to plasma carbonisation under vacuum and, finally, coating with TiAlN, ZrAlN or CrAlN. A WC target may be used for arc discharge vaporisation during the pretreatment stage, after which a 0.05-2 micron thick WC coating may be applied to the substrate. The various targets for pretreatment, namely Ti, Zr, Cr or their alloys (contg. Ta, Nb or W), and W or WC, are installed in the coating appts. together with the TiAl, ZrAl and CrAl targets.

USE/ADVANTAGE - As a coating in the mfr. of e.g. high-speed steel tools. Reduced deposition of lower m.pt. target material droplets on substrate surface during pretreatment.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 603486B

#### EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Multi-stage, esp. two-stage, coating of substrates by pretreatment in cathodic arc discharge metal vapour, partic. to achieve an anchoring

zone, followed by cathodic evaporation. The target used during pretreatment is composed only of the higher m.pt. component of a two-phase target material used during further coating by cathodic evaporation.

The two-phase target material can be TiAl, ZrAl or CrAl, with the higher m.pt. component being Ti, Zr or Cr. Alternatively, a metal vapour of the higher m.pt. material is produced using an alloy of Ti, Zr and Cr contg. 2-50 at.%, pref. 15-30 at.% Ta, Nb or W. Partic. advantageous is the use of pure W targets in pretreatment of high-speed steel substrates, followed by plasma carbonisation, and then cathodic evaporation using TiAl, ZrAl or CrAl targets. Another process variation involves application of a 0.05-2 micron thick W coating to the substrate by arc discharge vaporisation or cathodic evaporation following pretreatment using a W target but prior to plasma carbonisation under vacuum and, finally, coating with TiAlN, ZrAlN or CrAlN. A WC target may be used for arc discharge vaporisation during the pretreatment stage, after which a 0.05-2 micron thick WC coating may be applied to the substrate. The various targets for pretreatment, namely Ti, Zr, Cr or their alloys (contg. Ta, Nb or W), and W or WC, are installed in the coating appts. together with the TiAl, ZrAl and CrAl targets.

USE/ADVANTAGE - As a coating in the mfr. of e.g. high-speed steel tools. Reduced deposition of lower m.pt. target material droplets on substrate surface during pretreatment.

CHOSEN- Dwg.0/0 Dwg.0/0

DRAWING:

TITLE- MULTI STAGE TWO STAGE METAL COATING SUBSTRATE ARC

TERMS: DISCHARGE FOLLOW CATHODE EVAPORATION TARGET CONTAIN HIGH COMPONENT TWO PHASE TARGET TWO PHASE TARGET

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-E05;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-092020

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 603 486 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93116882.7**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23C 14/02, C23C 14/06,  
C23C 14/14, C23C 14/32,  
C23C 14/34**

(22) Anmeldetag: **19.10.93**

(30) Priorität: **23.12.92 DE 4243915**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.06.94 Patentblatt 94/26**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI LU NL**

(71) Anmelder: **HAUZER TECHNO COATING  
EUROPE BV  
Groethofstraat 27  
NL-5900 AE Venlo(NL)**

(72) Erfinder: **Münz, Wolf-Dieter  
Gerard de Vlammingstraat 9  
NL-5913 RV Venlo(NL)**

(74) Vertreter: **Finsterwald, Manfred, Dipl.-Ing.,  
Dipl.-Wirtsch.-Ing. et al  
Robert-Koch-Strasse 1  
D-80538 München (DE)**

(54) **Verfahren zur mehrstufigen Beschichtung von Substraten.**

(57) Es wird ein Verfahren zum mehrstufigen Beschichten von Substraten beschrieben, wobei zur Vorbehandlung des Substrats im Metaldampf des Bogenentladungsplasmas ein Target verwendet wird, das allein aus der höherschmelzenden Komponente eines zweiphasigen Targetmaterials besteht, während die Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung mit den zweiphasigen Targetmaterialien erfolgt.

EP 0 603 486 A2

Aus der europäischen Patentanmeldung 0 404 973 A1 ist ein Verfahren zur zweistufigen Beschichtung bekannt, bei dem das zu beschichtende Substrat, zum Beispiel Materialien zur Herstellung von Schneid- und Umformwerkzeugen, wie Schnellarbeitsstahl oder Hartmetall, derart beschichtet wird, daß das Substrat zunächst im Dampf einer kathodischen Bogenentladung einer Vorbehandlung unterzogen und mit hochenergetischen Metallionen, zum Beispiel 1200 eV, des Schichtmaterials, wie Titanen im Falle des TiN oder Zr+-Ionen im Falle des ZrN etc., beschossen wird.

Auf diese Weise kann eine Verankerungszone geschaffen werden, auf der dann TiN, ZrN oder CrN mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden wird. Dies gilt auch für ternäre Hartstoffsichten wie TiAlN, ZrAlN oder CrAlN.

Im Falle der zuletzt genannten Schichtmaterialien erweist es sich jedoch als Nachteil, daß bei Verwendung von zweiphasigen Targetmaterialien, wie zum Beispiel pulvermetallurgisch hergestellten TiAl-, ZrAl- oder CrAl-Targets, bei der genannten Vorbehandlung im Metaldampf der Bogenentladung typische Droplets aus dem niederschmelzenden Material, im vorliegenden Falle Al, auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Diese Droplets stören den homogenen Schichtaufbau und führen zu einer unerwünschten Aufrauhung der Schichtoberfläche.

Aufgabe der Erfindung ist es, dieses Problem zu beseitigen und die Dropletbildung zumindest weitestgehend zu reduzieren.

Gelöst wird diese Aufgabe nach der Erfindung im wesentlichen dadurch, daß zur Vorbehandlung im Metaldampf des Bogenentladungsplasmas ein Target verwendet wird, das allein aus der höherschmelzenden Komponente des zweiphasigen Targetmaterials besteht, während die Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung mit den entsprechenden zweiphasigen Targetmaterialien erfolgt.

Wird beispielsweise als zweiphasiges Targetmaterial TiAl, ZrAl oder CrAl verwendet, dann wird als Target in der Vorbehandlungsphase ein Target aus Ti, Zr oder Cr verwendet.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung wird zur Herstellung des Metaldampfes des höherschmelzenden Materials eine Legierung dieses Materials verwendet, das heißt im Falle der Verwendung von Ti, Zr oder Cr als höherschmelzendem Material wird eine Legierung mit Ta, Nb oder W verwendet.

Besonders vorteilhaft ist es im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Haftfähigkeit, ein mit W-Ionen vorbehandeltes Substrat vor der Beschichtung mit TiAl, ZrAl oder CrAl in Plasma-Karbonisierung zu unterwerfen.

Ein weiterer besonders vorteilhafte Variante der Erfindung besteht darin, daß das Substrat nach

der Vorbehandlung mit hochenergetischen W-Ionen des Bogenentladungsplasmas mittels einer weiteren Bogenentladungsverdampfung oder Kathodenzerstäubung mit einer Schicht aus Wolfram beschichtet wird und diese gebildete Schicht einer Plasma-Karbonisierung unterworfen wird, bevor eine Beschichtung TiAlN, ZrAlN oder CrAlN vorgenommen wird.

Weitere besonders vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben, wobei sämtliche Merkmale, die in den Patentansprüchen angeführt sind, für die Erfindung wesentlich und zur Lösung der gestellten Aufgabe förderlich sind.

Für die Durchführung der zweistufigen Beschichtungsvorgänge gelten die in der europäischen Anmeldung 0 404 973 A1 beschriebenen Lehren in allgemeiner Weise, wobei die vorstehend erläuterten Modifizierungen besondere oder zusätzliche Maßnahmen darstellen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum mehrstufigen, insbesondere zweistufigen Beschichten von Substraten, wobei das Substrat im Dampf einer kathodischen Bogenentladung vorbehandelt wird, insbesondere um eine Verankerungszone zu schaffen, und anschließend eine Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung erfolgt, dadurch **gekennzeichnet**, daß zur Vorbehandlung im Metaldampf des Bogenentladungsplasmas ein Target verwendet wird, das allein aus der höherschmelzenden Komponente des zweiphasigen Targetmaterials besteht, während die Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung mit den zweiphasigen Targetmaterialien erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß das aus der höherschmelzenden Komponente des zweiphasigen Targetmaterials bestehende Target aus Ti, Zr oder Cr besteht, und daß bei der Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung als zweiphasige Targetmaterialien TiAl, ZrAl oder CrAl verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß zur Herstellung des Metaldampfes des höherschmelzenden Materials, zum Beispiel Ti, Zr oder Cr, eine Legierung dieser Materialien mit Ta, Nb oder W verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Anteil von Ta, Nb oder W etwa 2 At%

bis 50 At% des Legierungsmaterials beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß der Anteil an Ta, Nb oder W insbesondere bei etwa 15 At% bis 30 At% liegt. 5
6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß zur Vorbehandlung von Substratmaterialien aus Schnellarbeitsstahl zur Erzeugung der kathodischen Bogenentladung ein Target aus reinem Wolfram verwendet wird, während die Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung mit TiAl-, ZrAl- oder CrAl-Targets erfolgt. 10 15
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß das mit Wolfram-Ionen vorbehandelte Substrat vor der Beschichtung mit TiAl, ZrAl oder CrAl zur Schaffung einer Hartmetallschicht einer Plasma-Karbonisierung unterworfen wird. 20
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß das Substrat nach der Vorbehandlung mit hochenergetischen Wolfram-Ionen des Bogenentladungsplasmas mittels einer weiteren Bogenentladungsverdampfung oder einer Kathodenzerstäubung mit einer Schicht von etwa 0,05 µm bis etwa 2 µm Dicke aus Wolfram beschichtet wird und diese Schicht vor der Beschichtung mit TiAlN, ZrAlN oder CrAlN einer Plasma-Karbonisierung unterworfen wird. 25 30 35
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß anstelle von Wolfram zur Vorbehandlung im Metaldampf einer Bogenentladung Targetmaterial aus Wolframcarbid (WC) verwendet wird. 40
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß das Substrat nach der Vorbehandlung mit hochenergetischen W- und / oder C-Ionen hergestellt in einer kathodischen Bogenentladung unter Verwendung eines WC-Targets mit einer WC-Schicht, ebenfalls mit einem WC-Target, mit einer Dicke von etwa 0,05 µm bis etwa 2 µm beschichtet wird. 45 50 55
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch **gekennzeichnet**,

daß die unterschiedlichen Targets aus der Gruppe Ti, Zr, Cr bzw. deren Legierung mit Ta, Nb oder W bzw. die Targets aus W oder WC gemeinsam in einer Beschichtungsanlage mit den Targets aus TiAl, ZrAl, CrAl eingebaut sind.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch **gekennzeichnet**,  
daß die Plasma-Karbonisierung in einer Prozeßfolge mit der Vorbehandlung der Substrate mit hochenergetischen Wolfram-Ionen aus dem Metaldampf der Bogenentladung und die abschließende Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung mit TiAlN, ZrAlN und CrAlN in einer Vakuumprozeßfolge, das heißt in einer Vakuumanlage erfolgt.